Ueber die

Destillationsprodukte des Kalziumstearats

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Zoltán Somló
aus Budapest

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der Annahme der Dissertation: 22. Mai 1913
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1913

MÜNCHEN.
Verlagsdruckerei Ernst Fröhlich.
1913.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Vorstand des Laboratoriums, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gustav Schultz, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das mir bewiesene Entgegenkommen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1832 haben Liebig und Dumas[1]) beobachtet, dass bei der Destillation von essigs. Salzen Wasser, Kohlensäure und Aceton entstehen. Wenn man dagegen den essigs. Salzen Ca $(OH)_2$ zusetzt — wie es Persoz[2]) getan hat — so wird die Hauptrichtung der Reaktion in folgender Weise verschoben:

$$\begin{matrix} CH_3—COO \\ CH_3—COO \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ca + Ca\ (OH)_2 = 2CH_4 + 2CaCO_3$$

Ebenso fand Mitscherlich[3]), dass bei der trockenen Destillation von benzoes. Kalk in Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk Benzol und Kohlensäure entstehen.

In der neuesten Zeit haben Künkler und Schwedhelm[4]) die Wirkungen von Fetten etc. auf $CaCO_3$, NaCl und Ton untersucht. Sie haben z. B. beim Erhitzen von stearinpalmitins. Ca auf 270° in der Hauptsache ein Gemisch von Paraffin, Ceresin und viscosem Oel erhalten. Bei weiterem Erhitzen über 270° entsteht ein Oel, welches dem natürlichen Erdöl sehr ähnlich ist.

Aus dem vorher Gesagten geht hervor, dass die für Ketondarstellung allgemein dienende Reaktion mit Nebenreaktionen verbunden ist und unter Umständen kann die Reaktion mehr oder weniger vollständig in der Richtung der Nebenreaktion verlaufen.

---

1) Gmelin, 4. Aufl. 4. pag. 552.
2) Ann. 33. pag. 181.
3) Ann. 9. pag. 43.
4) Seifens. Zeitung 35. pag. 165 u. 1215; C. 1908 pag. 1322 u. " 1909 " 871

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit den Nebenprodukten, welche bei der Destillation von stearinsaurem Kalk entstehen.

Ueber die Destillation von stearinsaurem Kalk finden wir nur sehr spärliche und alte Angaben. Der erste, der stearinsauren Kalk destillierte, war Bussy[5]). Er nahm zuerst Talg und mischte mit $^1/_2$ T. Aetzkalk und unterwarf der trockenen Destillation. Er beobachtete dabei feste und speziell bei fortgeschrittener Operation flüssige Produkte. Er hat das Produkt abgepresst und mit Alkohol gewaschen. Dann hat er sogenannte Margarinsäure (welche bekanntlich ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure ist), Talgsäure (= Stearinsäure) und Oelsäure mit Kalk destilliert. Bei der Destillation von Margarinsäure erhielt er Wasser, festes und öliges Produkt und in der Retorte blieb Aetzkalk, $CaCO_3$ und Kohle zurück. Der Schmelzpunkt des mit Alkohol gewaschenen Produktes lag bei 77°. Die Destillation dieses Produktes (von ihm Margaron genannt) mit Aetzkalk lieferte ihm ein Paraffin vom Schmelzpunkt 60°. — Talgsäure gab ebenso destilliert ein schwerer schmelzbares Keton, welches nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86° schmolz. Er bezeichnete dieses Keton als Stearon. — Oelsäure ebenfalls mit Aetzkalk destilliert gab flüssiges Produkt, von ihm Oleon genannt. — Die Nebenprodukte hat er also ausser Acht gelassen.

Später hat Redtenbacher[6]) das Oel, welches bei der Destillation als Nebenprodukt entsteht, analysiert und die folgende Zusammensetzung gefunden: C— —85,15 $^0/_0$, H— —14,08 $^0/_0$. Er hat das Oel als Kohlenwasserstoff erachtet und die Vermutung ausgesprochen, dass derselbe Ceten ($C_{16}H_{32}$) sei.

Varrentrap[7]) hat Fette der Destillation unterworfen und aus der „entstandenen Margarinsäure“ durch Destillation mit Aetzkalk das Keton dargestellt, welches bei

---

[5]) Ann. 9. pag. 260.
[6]) Ann. 35. pag. 57.
[7]) Ann. 35. pag. 80.

76° schmolz. Bei Anwendung von mehr Aetzkalk mehr flüssiges Produkt.

Rowney[8]) destillierte käufliche Stearinsäure mit $^1/_2$ T. Aetzkalk und erhielt ein bei 76° schmelzendes Produkt, welches er als Stearen bezeichnete.

Keiner dieser Forscher hat wirklich reine Stearinsäure bei den Versuchen angewandt. Die reinste war noch diejenige von Bussy und sein Keton schmolz bei ca. 2° tiefer als das reine Stearon. Heintz[9]) war der erste, der vollkommen reine Stearinsäure angewandt hat. Er hat stearinsauren Kalk und Stearinsäure mit Aetzkalk gemengt destilliert und erhielt in beiden Fällen dieselben Resultate. Neben nicht sehr bedeutenden Gasprodukten (Methan und Olefinkohlenwasserstoffen) bilden sich Wasser, ölige und feste Produkte. Das feste Produkt besteht aus dem entsprechenden Keton, also Stearon, welches mit Alkohol und Aether gereinigt wurde, wobei in alkoholischer Lösung ein Gemisch von Ketonen und Olefinkohlenwasserstoffen zurückgeblieben ist. Sein Stearon schmilzt bei 87,8°. Aus der alkoholischen Lösung gewonnene Substanzen gaben folgende Analysenzahlen: Substanz I.— 82,42% C und 13,73% H. Substanz II. — 82,02% C und 13,70% H.

Es war also interessant zu untersuchen, aus welchen Kohlenwasserstoffen bezw. Ketonen diese Nebenprodukte bestehen.

Nach der Theorie entsteht Stearon nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{35}-COO \\ C_{17}H_{35}-COO \end{matrix}\!\!>\!Ca = CaCO_3 + (C_{17}H_{35})_2CO$$

Der kohlensaure Kalk aber verliert bei der Hitze Kohlensäure und es entsteht CaO. In der Tat kann man, wie oben angegeben, bei der Destillation die Bildung von CO_2 und CaO nachweisen. Aber ausser diesen Produkten entstehen noch Kohlenwasserstoffe, niedrigere Ketone,

---

[8]) Ann. 88. pag. 285.

[9]) Pogg. Ann. 96. pag. 65.

Kohle und Wasser. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Produkte könnte nach meiner Ansicht folgende sein: Das Keton scheidet mit CaO in der Hitze Kohle ab, und es entstehen Wasser und Kohlenwasserstoffe.

$$\begin{matrix} C_{17}H_{35} \\ C_{17}H_{35} \end{matrix}\!\!>\!CO + CaO = Ca(OH)_2 + C + 2C_{17}H_{34}$$

Das $Ca(OH)_2$ verliert aber leicht sein Wasser. In der Tat haben, wie oben angeführt, mehrere Forscher beobachtet, dass in Gegenwart von viel Aetzkalk oder wenn man das Keton direkt mit Aetzkalk destilliert, ausschliesslich Kohlenwasserstoffe entstehen.

Selbstverständlich bleibt der nach obiger Gleichung entstandene Kohlenwasserstoff nicht das einzige Produkt, da bei der so hohen Temperatur eine Zersetzung leicht stattfindet, vorausgesetzt, dass der Kohlenwasserstoff einen sehr hohen Siedepunkt hat.

Experimenteller Teil.

Darstellung des stearinsauren Kalks.

Aus reiner Stearinsäure (ca. 1½ kg) vom S.P. 68—69° wurde das Kalksalz in folgender Weise dargestellt: In siedendem Wasser wurde die Stearinsäure geschmolzen und Natronlauge so lange zugegeben, bis eine herausgenommene Probe alkoholische Phenolphtaleinlösung rot färbte. Dann wurde zu dieser Lösung von stearinsaurem Natrium Chlorcalcium in kleinem Ueberschuss kochend zugegeben und unter Umrühren einige Zeit weiter gekocht. Darauf wurde das ausgefallene Kalksalz heiss abgesaugt und getrocknet.

Destillation von stearinsaurem Kalk.

Die Destillation selbst wurde teilweise aus einer Glasretorte, teilweise aus einer Kupferretorte vorgenommen. Bei Verwendung der Metallretorte entstehen mehr Nebenprodukte, da die Zersetzung des Primärproduktes viel grösser ist. Die Retorte wurde mit einem Vorstoss aus schwer schmelzbarem Glase und mit einem Kühlerrohr verbunden und als Vorlage ein grosser Kolben benützt, aus welchem die darauf folgende Destillation mit Wasserdampf erfolgte. Die Vorlage war mit 3 Waschflaschen verbunden, von denen die erste mit Wasser, die zweite mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, die dritte mit konz. Schwefelsäure gefüllt war.

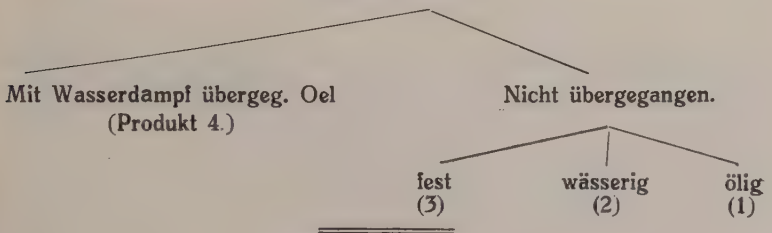
Bei der trock. Destillation des stearinsauren Kalks habe ich ebenfalls gasförmige, ölige, feste Produkte und Wasser beobachtet.

Nach der Destillation wurde der Inhalt der ersten Waschflasche auf Akrolein (mit ammon. Silberlösung)

untersucht, da die Destillationsprodukte stechenden Geruch, sehr ähnlich dem Akrolein, haben. Es konnte aber Akrolein nicht nachgewiesen werden. Der Inhalt der zweiten Waschflasche (zur Prüfung auf Acetylene) gab ebenfalls ein negatives Resultat. In der dritten Waschflasche haben sich die Olefin-Kohlenwasserstoffe kondensiert, welche aber nicht näher untersucht wurden. Aus der dritten Waschflasche austretende Gase habe ich in Barytwasser geleitet, wobei Kohlensäure nachgewiesen wurde. Es sei bemerkt, dass die Gasentwicklung bei fortschreitender Destillation zunimmt.

Der Inhalt der Vorlage wurde nach Zusatz von Natronlauge (um etwaige saure Bestandteile zurückzuhalten) einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein gelbes Oel vom stechenden Geruch über, welches neutral reagierte. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde nach dem Erkalten auf eine Nutsche gebracht und abgesaugt. In der Saugflasche war neben einer wässerigen Schicht noch eine Oelschicht vorhanden. Auf der Nutsche blieb das feste Produkt zurück, welches aus Isobutylalkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist (Krafft[10]) umkrystallisiert wurde, bis es den Schmelzpunkt von 88° zeigte.

Ich erhielt also (ausser den Gasen) folgende Produkte:



Aufarbeitung des mit Wasserdampf nicht flücht. Oeles.

(Produkt 1)

Das mit Wasserdämpfen nicht übergegangene Oel wurde mit Chlorkalzium getrocknet, dann unter vermin-

[10]) Ber. 15. pag. 1711.

dertem Druck der fraktion. Destillation unterworfen, da bei gewöhnlichem Druck der Siedpunkt über 270° liegt und eine etwaige Zersetzung zu befürchten war. Der Druck wurde konstant bei 15 mm gehalten. Bei diesem Drucke geht ein grosser Teil konstant bei 154—155°, dann ein verhältnismässig kleiner Teil bei 165—175° über, dann steigt der Quecksilberfaden über 200° und der übergehende Teil erstarrt im Kühlrohr. Es wurde daher nicht weiter destilliert, sondern dieser Teil durch Abpressen und Umkrystallisieren gereinigt. Nach öfteren Fraktion. wurden die Fraktionen 1a und 1b analysiert.

Analyse der Fraktion 1a (154—155°):

0,1182 g Subst. gab 0,3700 g CO_2—0,1009 g C—85,35 % C
„ „ „ „ 0,1556 „ H_2O—0,0174 „ H—14,75 „ H

Berechnet für C_nH_{2n}: 85,72% C und 14,28% H
Gefunden : 85,35 „ „ „ 14,75 „ „

Analyse der Fraktion 1b (165—175°):

0,1280 g Subst. gab 0,4026 g CO_2—0,1097 g C—85,75% C
„ „ „ „ 0,1658 „ H_2O—0,0185 „ H—14,52 „ H

Berechnet für C_nH_{2n}: 85,72% C und 14,28% H
Gefunden : 85,76 „ „ „ 14,52 „ „

Beide Fraktionen addieren leicht Brom, reagieren mit Kaliumpermanganat, was ihren ungesättigten Charakter bestätigt. Obwohl die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen denjenigen der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$ und $C_{17}H_{34}$ entsprechen, wurden zur genauen Identifizierung die Bromadditionsprodukte dargestellt, und zwar in der folgenden Weise: Beide Fraktionen wurden in je 10 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom (ebenfalls in 10 Teilen CS_2 gelöst) bei ca. —15° behandelt, bis die Reaktion träge geworden ist. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff verdampft und der Rückstand mit wenig Alkohol gewaschen. In beiden Fällen ist ein Oel zurückgeblieben, welches erst bei 50°, dann schliesslich im Vakuum getrocknet wurde und folgende Analysenresultate lieferte:

Bromadditionsprodukt von Fraktion 1a.

0,3830 g Subst. gab 0,3762 g Ag. Br.—0,1601 g Br.—41,79% Br.
Theoretisch für $C_{16}H_{32}Br_2$ . . . . . 41,64 „ „

Bromadditionsprodukt von Fraktion 1b.

0,1660 g Subst. gab 0,1562 g Ag. Br.—0,0664 g Br. —40,04% Br.
Theoretisch für $C_{17}H_{34}Br_2$ . . . . . 40,17 „ „

Wir müssen also annehmen, dass hier die Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$ (Ceten) und $C_{17}H_{34}$ vorliegen, was auch durch den Schmelzpunkt und Siedepunkt bestätigt wird. Ceten hat den S. P. + 4° und Siedepunkt 154—155° bei 15 mm (Krafft[11]); $C_{17}H_{34}$ hat bei 9,5 mm Druck den Siedepunkt 160°; ich habe bei 15 mm Druck 165—175° gefunden.

Der oben erwähnte feste Teil von Produkt 1 wurde durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Er zeigte bald den S. P. 42—43°. Es wurde analysiert:

Analyse der Fraktion 1c.

0,1542 g Subst. gab 0,4524 g CO_2—0,1234 g C—80,05% C
„ „ „ „ 0,1782 „ H_2O—0,0199 „ H—12,95 „ H

Berechnet für $C_{16}H_{32}O$: 80,00% C und 13,33% H
Gefunden : 80,05 „ „ „ 13,95 „ „

Hiernach wäre die Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O$, was durch den S. P. Krafft[12]) (42—43°) bestätigt wird. Dass dieser Körper keine ungesättigte Verbindung ist, zeigten anderseits die negativ ausgefallenen Reaktionen (Br, und KMn O_4). Das vorliegende Keton näher zu untersuchen, d. h. Ketonreaktionen auszuführen, musste ich aufgeben, da dasselbe in nicht genügender Menge erhalten wurde.

---

[11]) Ber. 16. pag. 3022.
[12]) Ber. 15. pag. 1707.

Untersuchung des wässerigen Produktes.

Der wässerige Teil des Rückstandes der Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure neutralisiert, wobei ein ausgesprochener Phenolgeruch aufgetreten ist. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Aether ausgezogen, der Aether verdampft, im Kolben blieb ein sehr kleiner Rückstand mit sehr starkem Phenolgeruch, welcher sowohl die Bromreaktion, wie die Ferrichlorid-Reaktion gab. Von einer genaueren Identifizierung musste abgesehen werden wegen der kleinen Substanzmenge.

Mit dieser Beobachtung stimmt diejenige von Künkler und Schwedhelm[13]) überein.

---

[13]) Seifens. Ztg. 35. pag. 165 und 1215.

Untersuchung des mit Wasserdämpfen flüchtigen Oelanteils.

Die Ausbeute des mit Wasserdampf flüchtigen Oels betrug aus 1,5 kg Calciumstearat 325 ccm. Das Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Es zeigte ein spezifisches Gewicht von 0,750.

Zuerst wurde eine Analyse vorgenommen, damit man etwaigen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung des neutral reagierenden Oeles bekommt.

Analyse des Oeles.

0,1380 g Subst. gab — 0,4262 g CO_2—0,1162 g C—84,23% C
„ „ „ „ 0,1748 g H_2O—0,0196 „ H—14,20 „ H

Berechnet für $C_n H_{2n}$: 85,72 % C und 14,28% H
Gefunden : 84,23 „ „ „ 14,20 „ H

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass hier grösstenteils Kohlenwasserstoffe der $C_n H_{2n}$ — Reihe vorhanden sind und eine ganz geringe Menge Keton, welches auch von mitgerissenem Stearon herrühren kann.

Nachher habe ich die Siedegrenze des Oeles untersucht. Zu diesem Zwecke wurden vorerst 100 ccm der Destillation unterworfen. Bei der Fraktionierung wurden den Olefinen entsprechende Fraktionen aufgefangen, und zwar:

Fraktion	1.	90—110°	7,5 ccm
„	2.	110—130°	5,0 „
„	3.	130—150°	7,5 „
„	4.	150—180°	15,5 „
„	5.	180—200°	11,0 „

Der über 200° siedende Teil wurde im Vakuum destilliert:

Fraktion	6.	70—85°	6,5	ccm	bei	12	mm Druck
„	7.	85—105°	6,5	„	„	12	„ „
„	8.	105—120°	6,0	„	„	12	„ „
„	9.	120—140°	18,0	„	„	12	„ „
„	10.	140—156°	12,0	„	„	12	„ „

Von 160° an stieg das Thermometer sehr stark, aus diesem Grunde wurde die Destillation unterbrochen. Der Rückstand im Kolben erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinen Masse. Sie wurde von dem Hauptteil des noch anhaftenden Oeles abgepresst und das feste Produkt mit siedendem Alkohol versetzt, bis sich eben alles gelöst hatte. Nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung hatten sich Krystalle ausgeschieden, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel schliesslich den S. P. 86—87° zeigten. Es war also identisch mit Stearon.

Nach öfterem Fraktionieren des Oeles verschiebt sich der Siedepunkt nach bestimmten Punkten, so verdoppeln sich die Fraktionen 4, 5 und 10 beinahe. Davon kann man den Schluss ziehen, dass diesen Fraktionen entsprechende Kohlenwasserstoffe in grösseren Mengen vorhanden sind.

Um die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen kennen zu lernen, wurden dieselbe analysiert:

Analyse der Fraktion 1. (90—110°)

0,1114 g Subst. gab — 0,3460 g CO_2—0.0934 g C—84,75% C.
„ „ „ „ — 0,1424 g H_2O—0,0159 g H—14,33% H.

Analyse der Fraktion 2. (110—130°)

0,2170 g Subst. gab — 0,6768 g CO_2—0,1845 g C—85,04% C.
„ „ „ „ — 0,2806 g H_2O—0,0315 g H—14,49% H.

Analyse der Fraktion 3. (130—150°).

0,1196 g Subst. gab — 0,3734 g CO_2—0,1018 g C—85,15% C.
„ „ „ „ — 0,1550 g H_2O—0,0173 g H—14,52% H.

Analyse der Fraktion 4. (150—180°)

0,1622 g Subst. gab — 0,5064 g CO_2—0,1381 g C—85,10% C.
„ „ „ „ — 0,2070 g H_2O—0,0232 g H—14,30% H.

Analyse der Fraktion 5. (180—200°)

0,1722 g Subst. gab — 0,5382 g CO_2—0,1467 g C—85,24% C.
„ „ „ „ — 0,2208 g H_2O—0,0248 g H—14,37% H.

Analyse der Fraktion 6. (70—85° b. 12 mm)

0,1516 g Subst. gab — 0,4736 g CO_2—0,1291 g C—85,20% C.
„ „ „ „ — 0,1936 g H_2O—0,0217 g H—14,31% H.

Analyse der Fraktion 7. (85—105° b. 12 mm)

0,1646 g Subst. gab — 0,5150 g CO_2—0,1404 g C—85,33% C.
„ „ „ „ — 0,2104 g H_2O—0,0236 g H—14,32% H.

Analyse der Fraktion 8. (105—120° b. 12 mm)

0,1652 g Subst. gab — 0,5176 g CO_2—0,1411 g C—85,45% C.
„ „ „ „ — 0,2108 g H_2O—0,0238 g H—14,30% H.

Analyse der Fraktion 9. (120—140° b. 12 mm)

0,2350 g Subst. gab — 0,7356 g CO_2—0,2006 g C—85,36% C.
„ „ „ „ — 0,3006 g H_2O—0,0337 g H—14,34% H.

Analyse der Fraktion 10. (140—156° b. 12 mm)

0,1850 g Subst. gab — 0,5792 g CO_2—0,1579 g C—85,39% C.
„ „ „ „ — 0,2390 g H_2O—0,0267 g H—14,48% H.

Der ungesättigte Charakter wurde sowohl beim gesamten Oel, wie bei den einzelnen Fraktionen durch die entsprechenden Reaktionen — beim Schütteln mit Bromwasser wird dieses entfärbt; liefert die Baeyer'sche Reaktion mit Kaliumpermanganat und Soda in deutlicher Weise — nachgewiesen. Zur genauen Identifizierung der einzelnen Fraktionen habe ich aus denselben die Bromadditionsprodukte dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden die Fraktionen in je 10 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst, auf ca. —15° abgekühlt und mit einer Lösung von 1 T. Brom in 10 T. Schwefel-

kohlenstoff gesättigt. Nach längerem Stehen mit Wasser und dann mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und der CS_2 abdestilliert. Alle Bromprodukte stellen ein bräunliches Oel dar, welches erst bei 50°, dann schliesslich im Vakuum getrocknet und analysiert wurde. Von einer Reinigung durch Destillation musste abgesehen werden, da bekanntlich diese Bromadditionsprodukte nicht ohne Zersetzung destillierbar sind. Auch im Vakuum von 7 mm Druck tritt Zersetzung ein. Die Brombestimmungen ergaben folgende Zahlen:

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 1.

0,2350 g Subst. gab 0,3320 g AgBr. — 0,1413 g Br. — 60,13% Br.
Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$: 62,01% Br.
Gefunden : 60,13 „ „

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 2.

0,1620 g Subst. gab 0,2226 g AgBr. — 0,0947 g Br. — 58,47% Br.
Berechnet für $C_8H_{16}Br_2$: 58,82% Br.
Gefunden : 58,47 „ „

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 3.

0,2504 g Subst. gab 0,3296 g AgBr. — 0,1403 g Br. — 56,02% Br.
Berechnet für $C_9H_{18}Br_2$: 55,94% Br.
Gefunden : 56,02% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 4.

0,1830 g Subst. gab 0,2288 g AgBr. — 0,0974 g Br. — 53,21% Br.
Berechnet für $C_{10}H_{20}Br_2$: 53,33% Br.
Gefunden : 53,21% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 5.

0,2024 g Subst. gab 0,2426 g AgBr. — 0,1032 g Br. — 51,01% Br.
Berechnet für $C_{11}H_{22}Br_2$: 50,95% Br.
Gefunden : 51,01% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 6.

0,1820 g Subst. gab 0,2176 g AgBr. — 0,0926 g Br. — 50,88% Br.
Berechnet für $C_{11}H_{22}Br_2$: 50,95% Br.
Gefunden : 50,88% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 7.

0,2210 g Subst. gab 0,2468 g AgBr. — 0,1050 g Br. — 47,52% Br.
Berechnet für $C_{12}H_{24}Br_2$: 48,78% Br.
Gefunden : 47,52% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 8.

0,1750 g Subst. gab 0,1912 g AgBr. — 0,0813 g Br. — 46,50% Br.
Berechnet für $C_{13}H_{26}Br_2$: 46,78% Br.
Gefunden : 46,50% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 9.

0,2014 g Subst. gab 0,2066 g AgBr. — 0,0879 g Br. — 43,66% Br.
Berechnet für $C_{14}H_{28}Br_2$: 44,94% Br.
„ „ $C_{15}H_{30}Br_2$: 43,24% Br.
Gefunden : 43,66% Br.

Analyse des Br.-Additionspr. von Fr. 10.

0,2150 g Subst. gab 0,2096 g AgBr. — 0,0892 g Br. — 41,49% Br.
Berechnet für $C_{16}H_{32}Br_2$: 41,64% Br.
Gefunden : 41,49% Br.

Diese Zahlen beweisen, dass hier in der Tat die vermuteten Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.

Nachstehend sind die Resultate mit den berechneten Analysenzahlen etc. tabellarisch zusammengefasst.

Die Fraktion 6 ist mit Fraktion 5 identisch.

	Fraktion	K.-W.	Siedepunkt des K.-W.	Gef. Werte für C	Gef. Werte für H	% Br. f. Add.-Pr. ber.	% Br. f. Add.-Pr. gef.
	1. 90—110°	C_7H_{14}	98°	84,75%	14,33%	62,01	60,13
	2. 110—130°	C_8H_{16}	123°	85,04 „	14,49 „	58,82	58,47
	3. 130—150°	C_9H_{18}	140°	85,15 „	14,52 „	55,94	56,02
	4. 150—180°	$C_{10}H_{20}$	172°	85,10 „	14,30 „	53,33	53,21
	5. 180—200°	$C_{11}H_{22}$	195°	85,24 „	14,37 „	50,95	51,01
bei 12 mm Druck	6. 70—85°	$C_{11}H_{22}$	195°	85,20 „	14,31 „	50,95	50,88
bei 12 mm Druck	7. 85—105°	$C_{12}H_{24}$	96° b. 15 mm	85,33 „	14,32 „	48,78	47,52
bei 12 mm Druck	8. 105—120°	$C_{13}H_{26}$	233°	85,45 „	14,30 „	46,78	46,50
bei 12 mm Druck	9. 120—140°	$C_{14}H_{28}$	127° b. 15 mm	85,36 „	14,34 „	44,94	43,66
bei 12 mm Druck		$C_{15}H_{30}$	247°			43,24	
bei 12 mm Druck	10. 140—156°	$C_{16}H_{32}$	154° b. 15 mm	85,39 „	14,48 „	41,64	41,49

Bei der trockenen Destillation von stearinsaurem Kalzium entstehen also folgende Körper als Nebenprodukte:

Kohlenwasserstoff	C_7H_{14}	
„	C_8H_{16}	
„	C_9H_{18}	
„	$C_{10}H_{20}$	in grösserer Menge
„	$C_{11}H_{22}$	„ „ „
„	$C_{12}H_{24}$	
„	$C_{13}H_{26}$	
„	$C_{14}H_{28}$	in sehr geringer Menge, daher nicht genau identifiziert
„	$C_{15}H_{30}$	in sehr geringer Menge, daher nicht genau identifiziert
„	$C_{16}H_{32}$	in sehr grosser Menge
„	$C_{17}H_{34}$	in grösserer Menge
Keton	$C_{16}H_{32}O$	
Phenol (Phenole?)		in sehr geringer Menge

Versuche mit Stearon.

Stearon ist zuerst bei der Destillation der Stearinsäure bezw. des Calciumstearat erhalten worden.

Das vom Bussy[14]), Redtenbacher[15]) und Rowney[16]) erhaltene Produkt war aber nicht reines Stearon, da sie nicht reine Stearinsäure zur Destillation angewandt haben, vielmehr ist dieses Produkt mit Palmiton gemischt, oder eventl. auch $C_{17}H_{35}—CO—C_{16}H_{33}$ enthaltend, da aus dem Kalksalz der Stearinsäure und Palmitinsäure dasselbe auch entstehen konnte.

Der erste, der wirklich reine Stearinsäure angewandt hatte, war Heintz[17]).

Später fand Kipping[18]), dass, wenn man Stearinsäure mit P_2O_5 versetzt auf 200° erhitzt, eine teerige Masse entsteht, aus welcher das Keton erhalten werden kann. Allerdings war dieses Stearon nicht vollkommen rein, da es einen Schmelzpunkt von 75—76° besass und sein Oxim bei 58—59° schmolz statt 62°.

Krafft[19]) nahm statt des Kalksalzes das Baryumsalz der Stearinsäure und destillierte im luftverd. Raume, damit die Ausbeute an Keton erhöht werden soll.

Turpin[20]) entdeckte die Entstehung des Stearon als Nebenprodukt bei der Darstellung von Septdecylamin aus Stearamid.

14) Ann. 9. pag. 269.
15) Ann. 35. pag. 57.
16) Ann. 88. pag. 286.
17) Pogg. Ann. 96. pag. 65.
18) Journ. chem. Soc. 57. pag. 537.
19) Ber. 15. pag. 1715.
20) Ber. 21. pag. 2488.

Easterfield und Taylor[21]) haben die Beobachtung gemacht, dass, wenn Stearinsäure mit Eisenspähnen gemischt, 3 Stunden lang auf 360—370° erhitzt wird, das entsprechende Keton entsteht, und zwar in einer Ausbeute von 80%. Bei dieser Darstellung entsteht wahrscheinlich zuerst das Eisensalz der Stearinsäure, welches durch Zersetzen das Keton liefert. Einen Beweis haben die Verfasser dadurch geliefert, dass sie aus Eisenstearat bei 360° Stearon bekommen haben, und zwar in über 60% Ausbeute.

Die Beobachtung, dass eine organische Säure mit Eisen das Keton liefert, rührt eigentlich von Liebig und Pelouze her, die Essigsäure-Dämpfe durch erhitztes Eisenrohr geleitet haben, wobei Aceton entstand, dagegen beim Durchleiten der Essigsäure-Dämpfe durch ein glühendes Porzellanrohr Aceton nicht entstand.

Hébert[22]) beobachtete, dass Stearinsäure mit Magnesiumpulver destilliert Stearon und Kohlenwasserstoffe gab.

Ich habe das bei der trockenen Destillation des Calciumstearat gewonnene Stearon zu meinen Versuchen angewandt.

Es wurden Bromierungsversuche, Oxydationsversuche, Kalischmelze und Darstellung von Hydrazon angestellt.

---

[21]) Journ. chem. soc. London 99. II. pag. 2299.

[22]) Compt. rend. 1903. 136. pag. 682.

Bromierungsversuche.

Rowney[23]) hatte zuerst Bromstearon aus Brom und geschmolzenem Stearon dargestellt, nach dem Waschen mit wässerig. Ammoniak und Umkrystallisieren aus Aether besass es einen S. P. von 43—45° mit einem Bromgehalt von 27,93%. Die entsprechend theoretische Werte für den Bromgehalt des Monobromids bezw. Dibromids sind 13,67 Prozent bezw. 24,09%. Dass dieser Körper einen so tiefen Schmelzpunkt und hohen Bromgehalt hat, ist daraus erklärlich, dass Rowney zu seinen Versuchen nicht reines Stearon von S.P. 88°, sondern von 76° angewandt hatte.

Später hat Heintz[24]) ein Bromprodukt dargestellt, welches bei 72° schmolz und einen Bromgehalt von 24,38% besass, entsprechend für Dibromstearon. Er bekam bei einem anderen Versuch ein niederes schmelzbares Produkt.

Es war also interessant zu erfahren, ob man das Brom stufenweise einführen könne, zuerst 1 dann 2 etc. Atome Brom. Ich habe zu den Versuchen sowohl das Stearon als das Brom im Lösungsmittel angewandt, damit das Ziel besser erreicht werden soll.

Zu 3 Proben (je 5 g) Stearon in je 25 g Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde 1 Mol. bezw. 2 und 3 Mol. entsprechend g Brom in dem gleichen Lösungsmittel gelöst hinzugefügt, dann das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt einmal aus Aether, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

---

[23]) Ann. 88. pag. 285.

[24]) Pogg. Ann. 96. pag. 65.

Schmelzpunkt der Probe I (1 Mol. Br.): 58—58,5°
„ „ „ II (2 „ „): 60—62° unscharf
„ „ „ III (3 „ „): 72° scharf

Die Brombestimmungen ergaben folgende Zahlen:

Analyse der Probe I.

0,1814 g Subst. gab — 0,0624 g AgBr—0,0266 g Br—14,63% Br.

Berechnet für $C_{35}H_{69}BrO$: 13,67% Br.

Analyse der Probe II.

0,1100 g Subst. gab — 0,0516 g AgBr—0,0219 g Br—19,96% Br.

Berechnet für $C_{35}H_{68}Br_2O$: 24,09% Br.

Analyse der Probe III.

0,1898 g Subst. gab — 0,1084 g AgBr—0,0461 g Br—24,31% Br.

Berechnet für $C_{35}H_{68}Br_2O$: 24,09% Br.

Man kann also sehen, dass zur Einführung eines Atom Br. in das Molekül die theoretische Menge erforderlich ist, während zur Einführung 2er Atome schon ein Ueberschuss vorhanden sein muss. Mehr Br einzuführen ist mir nicht gelungen, weder mit 3 noch mit mehr Mol. Brom.

Oxydationsversuch von Stearon.

Die Oxydation der höheren Ketone geschieht mit einem Ueberschuss des Oxydationsmittels, da sie sehr schwer angreifbar sind. So hat z. B. Krafft schon bei der Oxydation von Methylundecylketon die dreifache Menge Kaliumbichromat mit der neunfachen Menge Schwefelsäure angewendet, um die Oxydation leicht durchzuführen. Dabei erhitzte er das Gemenge ca. 30 Stunden lang. Hercz hat auch einige höhere Ketone oxydiert, so auch das Palmiton. Er arbeitete im Einschlussrohr; dabei ist die Reaktion zu weit gegangen, da er z. B. bei der Oxydation von Palmiton neben Essigsäure und Buttersäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Caprinsäure bekam.

Bei der Oxydation von Stearon ist zu erwarten, dass sie in folgender Weise verläuft:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{35} \\ \\ C_{17}H_{35} \end{matrix} \diagdown\!\diagup CO + O_3 = \begin{matrix} C_{17}H_{34}O_2 \\ + \\ C_{18}H_{36}O_2 \end{matrix}$$

Also Margarinsäure und Stearinsäure entstehen.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. Versuch mit Kaliumbichromat.

Es wurden in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben 5 g Stearon mit wenig Wasser angerührt, dann das Wasser zum Sieden erhitzt und aus dem Tropftrichter eine Lösung von 20 g Kaliumbichromat in 100 g verd. Schwefelsäure langsam zugetropft. Nachdem alles Bichromat eingetragen war, wurde noch ca. 30 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung wurde

abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert (ca. 100 ccm). Das Destillat gab mit Silbernitrat keine Reaktion, dies ist ein Zeichen, dass keine niedrigere Säuren entstanden. Der feste Teil wurde mit NaOH gekocht, abfiltriert, Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, schied nichts aus; also war keine Säure vorhanden. Der feste Teil zeigte den Schmelzpunkt 86°, welcher nach der Umkrystallisierung aus Alkohol auf 88° stieg, also unverändertes Keton.

2. Versuch mit Kaliumpermanganat.

Im oben erwähnten Apparat wurden 5 g Stearon mit wenig 5%ige Kaliumpermanganat-Lösung angerührt und erhitzt. Dann aus dem Tropftrichter die $KMnO_4$-Lösung, aus einem anderen verd. Schwefelsäure-Lösung zugetropft. Nachdem alles (200 ccm 5%ige $KMnO_4$-Lösung) eingetragen war, wurde noch ca. 5 Stunden weiter erhitzt, dann nach dem Erkalten abfiltriert. Als das Filtrat, wie unter 1 angegeben ist, behandelt wurde, gab es ebenfalls negatives Resultat. Der feste Teil wurde mit Natriumbisulfit und verd. Schwefelsäure behandelt, um den Braunstein in Lösung zu bringen. Der Rückstand schmolz bei 87° und enthielt keine verseifbare Bestandteile.

3. Versuch mit Chromsäure.

5 g Stearon wurden unter Kochen mit 1 g Chromsäure, in Eisessig gelöst, tropfenweise versetzt, 5 Stunden lang gekocht, nach dem Erkalten abfiltriert. Es wurde beinahe die ganze Menge Stearon unangegriffen zurückerhalten. Dieses wurde daher nochmals mit dem Filtrat zusammengebracht und gekocht. Während des Kochens wurde feste Chromsäure zugesetzt so lange, bis dieselbe im Ueberschuss vorhanden war (in ätherischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd blau!) Nach dem Erkalten der Lösung ist nichts ausgeschieden, daher wurde die Lösung in Wasser gegossen und abfiltriert. Das Filtrat roch neben der Essigsäure stark nach Buttersäure. Es wurde eine

Trennung beider Säuren in folgender Weise ausgeführt: Das Filtrat wurde unter Zusatz von Barytwasser gekocht, abfiltriert, die Baryumsalze mit absolutem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung eingedampft, das Salz mit Schwefelsäure gekocht, abfiltriert. Die Lösung roch stark nach Buttersäure, gab mit Alkohol und konz. Schwefelsäure die Buttersäurereaktion. Das Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse des Silbersalzes der Buttersäure.

0,3044 g Subst. gab . . . . . 55,72% Ag.
Berechnet . . . . . 55,36 „ „

Das feste Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Schwefeligesäure behandelt, um es von Chrom zu befreien, dann abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Natronlauge verseift, mit Wasser ausgekocht und abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Ansäuern ein Körper aus, welcher einen Schmelzpunkt von 54° zeigte. Dieser Schmelzpunkt änderte sich nach jedem Umkrystallisieren, bis zuletzt derselbe 59° war. Dass dieser Körper kein einheitlicher ist, bewies schon der sehr unscharfe Schmelzpunkt. Nachdem bekanntlich die Trennung der Stearinsäure von der Margarinsäure sehr schwierig und die vorliegende Menge dazu ungenügend war, habe ich die Identifizierung nicht weiter verfolgt.

Kalischmelze des Stearons.

Bekanntlich reagieren mit geschmolzenen Alkalien speziell die aromatischen Ketone ziemlich glatt und es entstehen bei dieser Reaktion eine Säure und unter Umständen auch Kohlenwasserstoffe. Entsprechend der bekannten Analogie von Diphenylenketon und anderen symmetrischen Ketone sollte sich das Stearon in folgender Weise spalten:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{35} \diagdown \\ C_{17}H_{35} \diagup \end{matrix} CO + KOH = C_{17}H_{35}COOK + C_{17}H_{36}$$

Es sollte demnach gemäss der Formel Stearinsäure und Heptadekan entstehen. Die zahlreich in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben aber, dass diese Reaktion nicht eintritt, sondern das Keton unangegriffen bleibt.

Die Versuchsbedingungen wurden mehrfach variiert, teils mit trock. KOH, teils mit angefeuchtetem, sowohl unter wie über 200° ausgeführt. Das Resultat war immer dasselbe. Die Versuche wurden in der folgenden Weise angestellt:

5 g Stearon wurde mit 50 g KOH und etwas NaOH im Nickeltiegel geschmolzen und die Temperatur ca. 10 Minuten lang bei 190° gehalten, dann nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser ausgekocht und abfiltriert. Die Lösung mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aether verdampft. Dabei zeigte sich, dass der Aether aus der aufgelösten und angesäuerten Schmelze nichts aufgenommen hatte. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte den Schmelzpunkt 86°, welcher

nach öfterem Umkrystallisieren auf 88° stieg und konstant blieb.

Obwohl schon der Schmelzpunkt beweist, dass hier unverändertes Keton vorliegt, wurde doch eine Analyse zur Bestätigung ausgeführt:

0,1150 g Subst. gab — 0,3492 g CO_2—0,0952 g C—82,81% C
„ „ „ „ — 0,1420 „ H_2O—0,0159 „ H—13,85 „ H

Berechnet für $C_{35}H_{70}O$: 83,01% C und 13,83% H
Gefunden : 82,81 „ „ „ 13,85 „ „

Darstellung des Stearonphenylhydrazons.

Wie allgemein bekannt, verbinden sich Hydrazine unter Wasseraustritt sowohl mit alyphatischen, wie mit aromatischen Ketonen zu Verbindungen, Hydrazone genannt, von der allgemeinen Formel $(R)_2=C=N\text{-}NH\text{-}C_6H_5$. Der Reaktionsverlauf der Ketone hochmolekularer Fettsäuren ist ein ziemlich träger und sind aus diesem Grunde Verbindungen dieser Art fast gar nicht dargestellt worden.

Ich versuchte das Phenylhydrazon des Stearons, nach dem Versuche dasselbe in verdünnt essigsaurer Lösung wie in konzentriert essigsaurer Lösung darzustellen, fehlgeschlagen waren, durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Stearon mit 150 g abs. Alkohol und der theoretischen Menge entsprechend 1,1 g Phenylhydrazin zusammengebracht und im Wasserbade am Rückflusskühler ca. 30 Stunden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte aus der alkoholischen Lösung ein Körper in warzenartigen Krystallaggregaten aus. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus abs. Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb bei den einzelnen Fraktionen konstant, ein Kryterium für die Reinheit des Körpers. Das Hydrazon war ein schwach-gelblich gefärbtes, krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 81—83°. Leider erwies sich dieser Körper als luft- und lichtunbeständig, er bräunt sich beim Liegen an der Luft, eine Erscheinung, welche auch beim Aufbewahren im evakuierten Exsiccator nicht zu vermeiden war. Hand in Hand mit dieser Farbveränderung trat

ein charakteristischer Geruch von Anilin auf. Diese leichte Zersetzbarkeit erklärt auch die etwas vom theoretischen Wert abweichende Analysenzahl.

Die Analyse des Stearonphenylhydrazons ergab folgende Werte:

0,2104 g Subst. gab 7,6 ccm N bei 22° und 720 mm, es entspricht — 0,0083 g N . . . . . 3,95% N

Berechnet für $(C_{17}H_{35})_2 = C—N—NH—C_6H_5$ . . . 4,69 „ „

Gefunden . . . . . 3,95 „ „

Zusammenfassung.

Als Resultat vorstehender Arbeit sei folgendes angeführt:

Das bei der trockenen Destillation des stearinsauren Kalks entstandene Oel, welches bisher als Kohlenwasserstoff- und Ketongemisch betrachtet aber nicht identifiziert war, wurde in seine einzelnen Bestandteile zerlegt und identifiziert. Es wurden folgende Kohlenwasserstoffe aufgefunden:

C_7H_{14}, C_8H_{16}, C_9H_{18}, $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$, $C_{13}H_{26}$ $C_{14}H_{28}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{16}H_{32}$, $C_{17}H_{34}$, und das Keton $C_{16}H_{32}O$

Ausserdem wurde die Entstehung von Phenol (Phenolen?) beobachtet.

Bei den Versuchen mit Stearon wurden von mir das Monobromstearon ($C_{35}H_{69}BrO$), Dibromstearon ($C_{35}H_{68}Br_2O$), Hydrazon ($(C_{17}H_{35})_2 = C=N\text{-}NH\text{-}C_6H_5$) dargestellt.